



УДК:541.183

**ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
ИЗ ВТОРИЧНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ****PRODUCTION OF CARBON-CONTAINING SORPTION MATERIALS FROM
SECONDARY VEGETABLE RAW MATERIALS****А.И. Везенцев¹, Нгуен Хоай Тьяу², Н.Г. Габрук¹, И.И. Олейникова¹, Т.А. Шутеева¹
A.I. Vezentsev¹, Nguyen Hoay Tyau², N.G. Gabruk¹, I.I. Oleynikova¹, T.A. Chuteeva¹**¹ Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Россия,
308015, г. Белгород, ул. Победы, 85² Институт экологических технологий Академии наук и технологий Вьетнама,
г. Ханой, Вьетнам¹ Belgorod State National Research University, 85 Pobeda St, Belgorod, 308015, Russia² Institute of Ecological Technologies of Academy of Sciences and Technologies of Vietnam,
Hanoi, VietnamE-mail: vesentsev@bsu.edu.ru; gabruk@bsu.edu.ru**Аннотация**

Загрязнение окружающей среды различными поллютантами ставит задачу поиска новых недорогих сорбентов для очистки природных сред. Перспективным растительным сырьем для получения сорбентов с высокими сорбционными характеристиками могут служить многотоннажные отходы производства грецкого ореха и кофе. Целью данной работы было получение углеродсодержащего материала из скорлупы грецкого ореха (СГО) и шелухи кофе (ШК), подвергнутых карбонизации и кислотной обработке, и изучение перспективы использования его в экологических целях. Карбонизацию проводили в муфельной печи при доступе воздуха в течение 2 ч в корундовых тиглях. Выбран оптимальный температурный режим обжига скорлупы грецкого ореха и шелухи кофе – 800 °С. Морфологические характеристики и химический состав поверхности полученных углеродсодержащих материалов изучали методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа. Для улучшения сорбционных свойств полученные образцы активировали кислотами. Проведены активация СГО азотной кислотой и кислотная обработка КШ азотной и серной кислотами. Получены данные о величине статической обменной емкости (СОЕ) образцов и сорбционной активности. С помощью инверсионной вольтамперометрии определено, что кислотная обработка шелухи кофе подходит для получения сорбционных материалов, предназначенных для сорбции ионов свинца.

Abstract

The very important task is search of new inexpensive sorbents for cleaning of environments. Now the phytogenesis sorbents are widely used. Walnut shell and coffee peel can serve as perspective raw materials for receiving sorbents with high sorption characteristics. The purpose of this work was receiving carboniferous material from the walnut shell (WS) and the coffee peel (CP) subjected to carbonization and acid processing and studying of prospect of its use in the ecological purposes. Carbonization was carried out in the muffle furnace at access of air during 2 h in corundum crucibles. Optimum temperature condition of roasting of a shell of walnut and a peel of coffee has been chosen – 800 °C. Morphological characteristics and the chemical composition of a surface of the received carboniferous materials was received by method of the scanning electronic microscopy and the power dispersive analysis by means of a raster electronic microscope and the analyzer combined with an ion-electronic microscope. For improvement of sorption properties the received samples activated acids. Data on the size of the static exchange capacity (SEC) of samples and sorption activity have obtained. It is defined that acid processing of a peel of coffee is suitable for receiving sorption materials of the lead ions intended for sorption.



Ключевые слова: сорбенты, углеродсодержащие материалы, скорлупа грецкого ореха, шелуха кофе, карбонизация, сорбционные характеристики, физико-химические методы.

Keywords: sorbents, carboniferous materials, walnut shell, coffee peel, carbonization, sorption characteristics, physical and chemical methods.

Введение

В настоящее время углеродные сорбенты, полученные на основе вторичного растительного сырья, находят широкое применение в различных отраслях промышленности, где они используются как катализаторы и как поглотители. Эти материалы могут найти применение и в медицине при создании гемосорбционных систем, осуществляющих специфическую очистку крови и других физиологических жидкостей от различных токсикантов, а также создании сорбированных препаратов – пробиотиков. Перспективно применение углеродных сорбентов при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов, а также в качестве энтеросорбентов для живых систем. Особую опасность представляют такие металлы как свинец, кадмий, ртуть, поскольку они практически не выводятся из биологических объектов. Для удаления ионов металлов из водных сред традиционно используют реагентную обработку, ионный обмен, а также мембранные методы очистки. Простыми, менее дорогостоящими, доступными и эффективными являются сорбционные методы очистки. В качестве сырьевых материалов для производства недорогих сорбентов используют такие продукты растительного происхождения, как лигнин, целлюлоза, плодовые косточки, соевые шроты, шелуха подсолнечника и кофе, скорлупа орехов, пустые стручки сельскохозяйственных культур, хитинсодержащие материалы, полученные при комплексной переработке материалов биогенного происхождения [Бакланова и др., 2004; Румянцева и др., 2006; Никифорова, Козлов, 2008; Габрук и др., 2010].

Многотоннажные отходы производства грецкого ореха и кофе могут служить источниками недорогого растительного сырья для получения энтеросорбентов, содержащих такие биогенные элементы, как углерод, кремний, фосфор, для очистки различных сред с высокими сорбционными характеристиками [Габрук, 2012а, б]. Для увеличения поглотительной способности сорбентов применяются различные методы обработки исходного растительного материала – физические, химические и физико-химические, включая термическую обработку [Везенцев и др., 2013; Габрук и др., 2015].

Целью данной работы было получение углеродсодержащего материала из скорлупы грецкого ореха (СГО) и шелухи кофе (ШК), подвергнутых карбонизации и кислотной обработке, и изучение перспективы использования его в экологических целях.

Экспериментальная часть

Выбор скорлупы грецкого ореха обусловлен тем, что получаемые из нее активные угли отличаются высокой механической прочностью, отсутствием вредных примесей, что делает их идеальными для использования в медицинских и пищевых целях. Кофейная шелуха, являющаяся отходом кофейного производства, была отобрана в хозяйствах Вьетнама. Выбранные объекты измельчали на лабораторной мельнице до получения однородной массы и затем подвергали модифицированию способом карбонизации и химической активации. Условия карбонизации были предварительно опробованы на СГО. Карбонизацию проводили в муфельной печи при доступе воздуха в интервале температур 250–1200 °С в течение 2 ч в корундовых тиглях. Морфологические характеристики и химический состав поверхности полученных углеродсодержащих материалов изучали методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа с помощью растрового

электронного микроскопа HITACHI SU1510 и анализатора EDAX, совмещенного с ионно-электронным микроскопом Quanta 200 3D. Для улучшения сорбционных свойств полученные образцы активировали кислотами [Габрук и др., 2015].

На рисунке 1 представлена динамика потери массы вторичного растительного сырья при карбонизации СГО. Максимальную потерю массы наблюдали в интервале 250–800 °С, она составила 58%; выше этой температуры процесс карбонизации стабилизировался, что и позволило выбрать оптимальный температурный режим обжига.

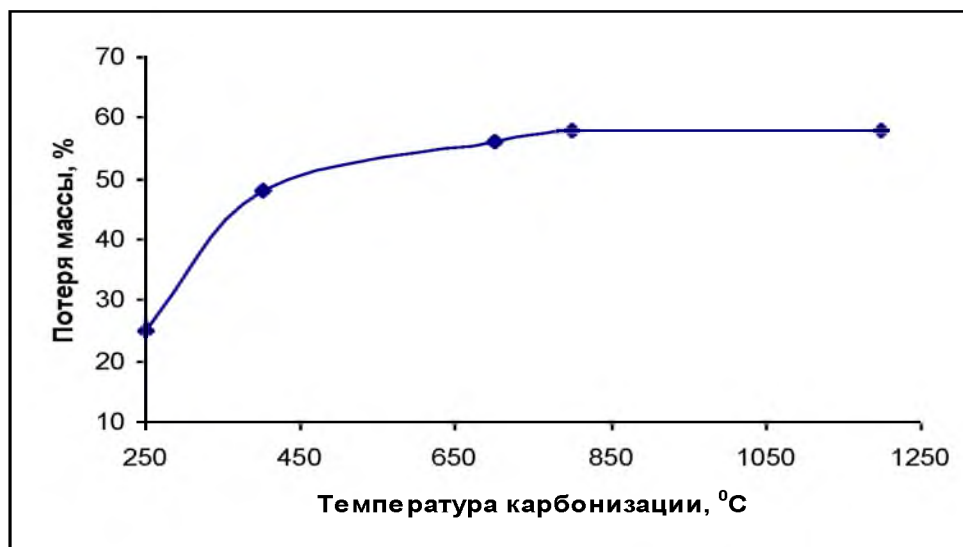


Рис. 1. Влияние температуры карбонизации на изменение массы скорлупы грецкого ореха

Fig. 1. The influence of carbonization' temperature on change of mass of walnut shell

Аналогичным образом была проведена карбонизация ШК. Фотографии, полученные с помощью растрового электронного микроскопа HITACHI SU1510, наглядно воспроизводят плотную структуру поверхности частиц полученного нами углеродсодержащего материала (рис. 2).

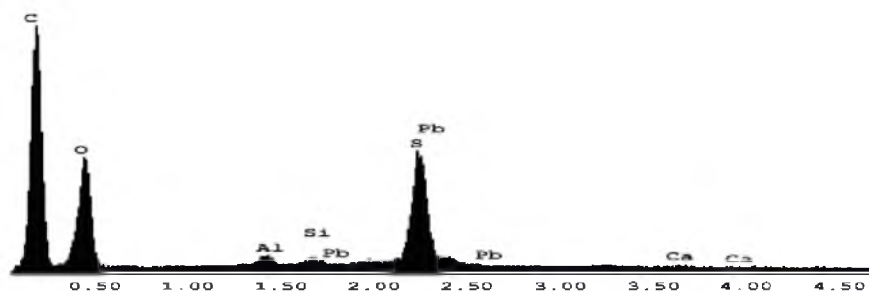


Рис. 2. Энергодисперсионный анализ карбонизованной шелухи кофе

Fig. 2. The power dispersive analysis of coffee' peel after carbonization

Результаты энергодисперсионного анализа образца, полученного карбонизацией кофейной шелухи, показали наличие свинца, что говорит о возможности его накопления в почвенном покрове.

Методами сканирующей электронной микроскопии установлено, что при карбонизации происходит структуризация поверхности. При этом образуются частицы различной морфологии, характерные для растительной клетчатки (рис. 3). На поверхности образца возрастает число пор и активных центров.

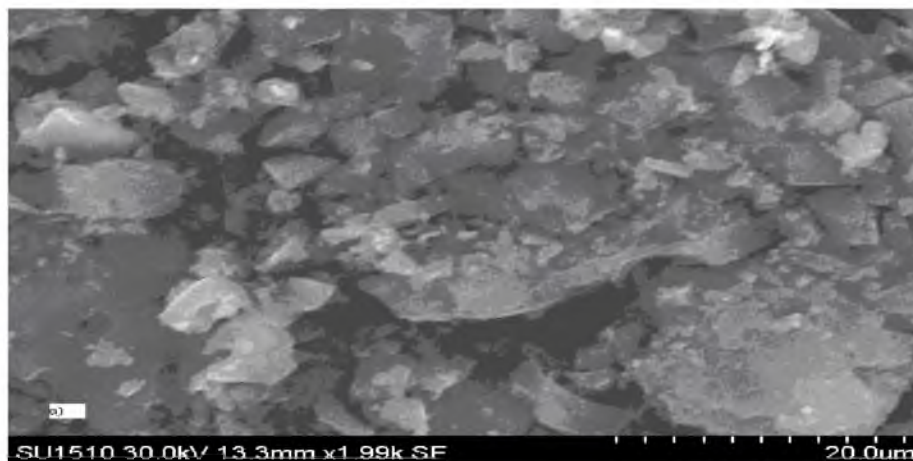


Рис. 3. Поверхность карбонизованной скорлупы грецкого ореха

Fig. 3. The Surface of walnut shell after carbonization

Следующим этапом нашей работы было проведение кислотной активации углеродсодержащего материала, полученного из СГО, и кислотная обработка ШК. Активацию проводили азотной кислотой (образец 1), а кислотную обработку кофейной шелухи азотной (образец 2) и серной (образец 3) кислотами. Эффективность этих процессов оценивали по величине статической обменной емкости (COE), рассчитанной по стандартной методике [Везенцев и др., 2013], которая характеризуется количеством ионогенных групп и является постоянной величиной, соответствующей состоянию предельного насыщения всех способных к ионному обмену групп (табл.).

Таблица
Table

Статическая обменная емкость, мг-экв/г
The static exchange capacity, mg eq/g

Образец	COE по $NaOH$	COE по $CaCl_2$
№ 1 – активированный кислотой (карбонизованный)	4.2	0.63
№ 2 – полученный окислением серной кислотой	2.4	0.17
№ 3 – полученный окислением азотной кислотой	6.9	1.83

Ранее нами были получены значения статической обменной емкости на образцах глины месторождения «Поляна Россия» (Белгородская область). По гидроксиду натрия она составила 3.04 мэкв/г, по хлориду кальция – 0.12 мэкв/г.

Обработка шелухи кофе серной кислотой увеличивает количество кислотных центров в 2 раза по сравнению с нативной глиной. Полученные результаты вполне объяснимы и подтверждают, что кислотные группы доминируют в продуктах сернокислотной обработки шелухи кофе.

Сорбционную активность полученных материалов оценивали по поглощению двухвалентных ионов свинца и кадмия в статических условиях.

Концентрацию ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} в растворе после сорбции определяли методом инверсионной вольтамперометрии с помощью анализатора АКВ-07 МК с ртутным тонкопленочным углесталовым электродом АКУ-1. Сорбцию проводили из модельных растворов с концентрацией ионов Cd^{2+} – 1.65 мг/дм³, Pb^{2+} – 1.21 мг/дм³. Соотношение «сорбент – сорбат» равно 1:10. Результаты определения сорбционной активности экспериментальных образцов представлены на диаграмме (рис. 4).

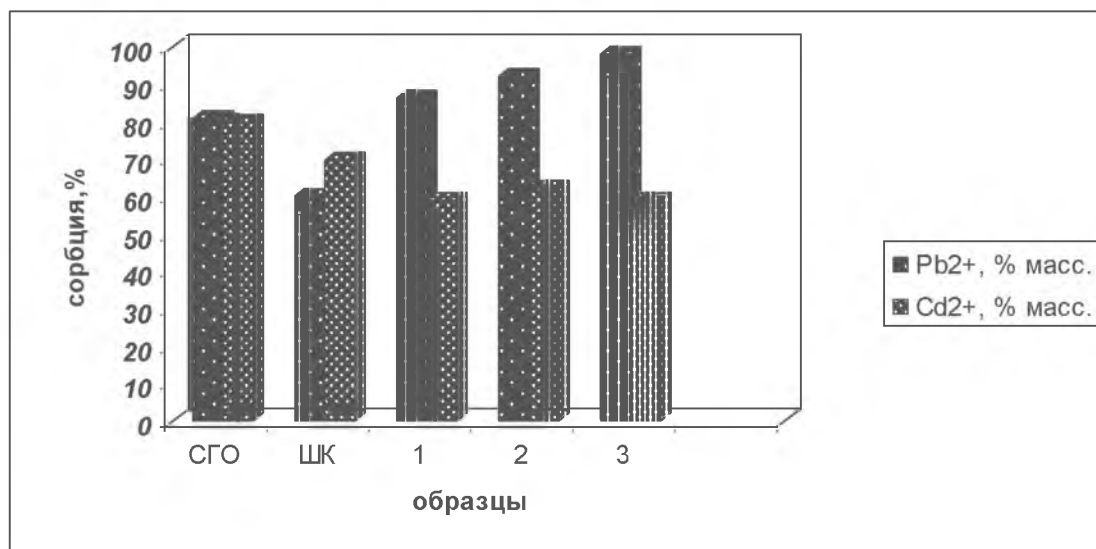


Рис. 4. Поглощение ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} на сорбентах, полученных из скорлупы грецкого ореха и шелухи кофе

Fig. 4. The absorption of Ions of Cd^{2+} and Pb^{2+} on the sorbents received from walnut shell and coffee peel

Сорбция ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} на сорбентах, полученных из шелухи кофе и скорлупы грецкого ореха, активированных и окисленных кислотами, различна. Так, сорбция ионов свинца увеличивается на активированном кислотой карбонизованном образце (образец 1) и на образцах, полученных окислением шелухи кофе серной (образец 2) и азотной (образец 3) кислотами, в среднем, на 35–40% по сравнению с карбонизованным образцом скорлупы грецкого ореха (образец СГО) и исходной шелухой кофе (образец ШК). Ионы кадмия сорбируются на полученных образцах менее активно, но это позволяет предположить, что изменение условий окисления или активации могут повысить эффективность процесса поглощения токсикантов.

Заклучение

Таким образом, получены углеродсодержащие материалы, обладающие высокой сорбционной активностью, перспективные в качестве энтеросорбентов и сорбентов для очистки сточных вод от ионов свинца. Методом сканирующей электронной микроскопии установлена рыхлая структура поверхности полученных образцов. С помощью инверсионной вольтамперометрии определено, что кислотная обработка шелухи кофе подходит для получения сорбционных материалов, предназначенных для сорбции ионов свинца. Показано, что апробированные условия кислотной обработки неэффективны для получения материалов, предназначенных для сорбции ионов Cd^{2+} .

Установлено, что скорлупа грецкого ореха и шелуха кофе являются перспективным растительным сырьем для получения биосовместимых сорбентов.

Список литературы

References

1. Бакланова О.Н., Плаксин Г.В., Дроздов В.А. 2004. Микропористые углеродные сорбенты на основе растительного сырья. *Российский химический журнал*, XLVIII (3): 89–95.
Baclanova O.N., Plaksin G.V., Drozdov V.A. 2004. Microporous carbon sorbents on the basis of vegetable raw materials. *The Russian Chemical Magazine*, XLVIII (3): 89–95. (in Russian)



2. Везенцев А.И., Нгуен Хоай Тьяу, Габрук Н.Г., Соколовский П.В., Шутеева Т.А., Харитоновна М.Н. 2013. Сорбенты на основе монтмориллонитовых глин и кофейной шелухи. *В кн.: Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. Материалы Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых. Москва–Клязьма: 89.*

Vezenzev A.I., Nguen Hoay Tyau, Gabruk N.G., Sokolovskiy P.V., Chuteeva T.A. 2013. Sorbents on a basis the montmorillonit-clays and a coffee peel. *In: Aktual'nye problemy teorii adsorbicii, poristosti i adsorbcionnoj selektivnosti [Actual problems of the theory of adsorption, porosity and the adsorptive selectivity]. Materials of the All-Russian Symposium with the participation of foreign scientists. Moscow–Klyazma: 89. (in Russian)*

3. Габрук Н.Г., Давиденко А.В., Олейникова И.И. 2010. Способ получения хитин-содержащих композитов. Патент РФ №2404996.

Gabruk N.G., Davidenko A.V., Oleynikova I.I. 2010. Way of receiving of hitin-composites. Patent RF №2404996. (in Russian)

4. Габрук Н.Г., Олейникова И.И., Рюшина В.А. 2012. Способ получения модифицированного энтеросорбента. Патент РФ №2467760.

Gabruk N.G., Oleynikova I.I., Ruschina V.A. 2012. Way of receiving of the modified enterosorbent. Patent RF №2467760. (in Russian)

5. Габрук Н.Г., Олейникова И.И., Шутеева Т.А. 2015. Способ получения сорбента на основе углеродного материала. Патент РФ №2565194.

Gabruk N.G., Oleynikova I.I., Chuteeva T.A. 2015. Way of receiving of the sorbent on the basis of carbon material. Patent RF №2565194. (in Russian)

6. Габрук Н.Г., Шутеева Т.А. 2012. Получение углеродного сорбента на основе растительного сырья. *В кн.: Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья. Материалы IV Международной конференции. Белгород: 57–62.*

Gabruk N.G., Chuteeva T.V. 2012. Receiving of the sorbent on the carbon's basis. *In: Sorbenty kak faktor kachestva zhizni i zdorov'ja [Sorbents as factor of quality of life and health]. Materials of the IV International Conference. Belgorod: 57–62. (in Russian)*

7. Никифорова Т.Е., Козлов В.А. 2008. Сорбция ионов $Cu(II)$ соевым шротом, модифицированным монохлоридом натрия. *Журнал прикладной химии*, 81 (2): 428–433.

Nikiforova T.E., Kozlov V.A. 2008. Sorption of ions of $Cu(II)$ the soy meal modified monokhlatsaty sodium. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 81 (2): 428–433. (in Russian)

8. Румянцева Е.В., Чернышенко А.О., Неборако А.А., Сараева Е.Ю., Вихорева Г.А., Кильдиева Н.К. 2006. Сорбционные свойства хитозана с амортизированной структурой. *В кн.: Современные перспективы и исследования хитина и хитозана. Материалы VIII Международной конференции. М.: 126–130.*

Rumyanzeva E.V., Chernucshenko A.O., Neborako A.A., Saraeva E.U., Vihoreva G.A., Kildieva N.K. 2006. Sorption properties of chitosan with the amortized structure. *In: Sovremennye perspektivy i issledovaniya hitina i hitozana [Modern prospects and researches of chitin and chitosan]. Proceedings of the VIII International Conference. Moscow: 126–130. (in Russian)*